

①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Patentschrift  
⑩ DE 197 19 721 C 1

⑳ Aktenzeichen: 197 19 721.3-52  
㉔ Anmeldetag: 9. 5. 97  
㉕ Offenlegungstag: –  
㉗ Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 24. 9. 98

㉙ Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**G 01 J 1/52**  
G 03 C 1/52  
G 03 C 1/58  
C 09 B 29/01  
// C09B 29/033,C07D  
231/00,249/00

DE 197 19 721 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

㉚ Patentinhaber:

SynTec Gesellschaft für Chemie und Technologie  
der Informationsaufzeichnung mbH, 06766 Wolfen,  
DE

㉛ Vertreter:

v. Bezold & Sozien, 80333 München

㉜ Erfinder:

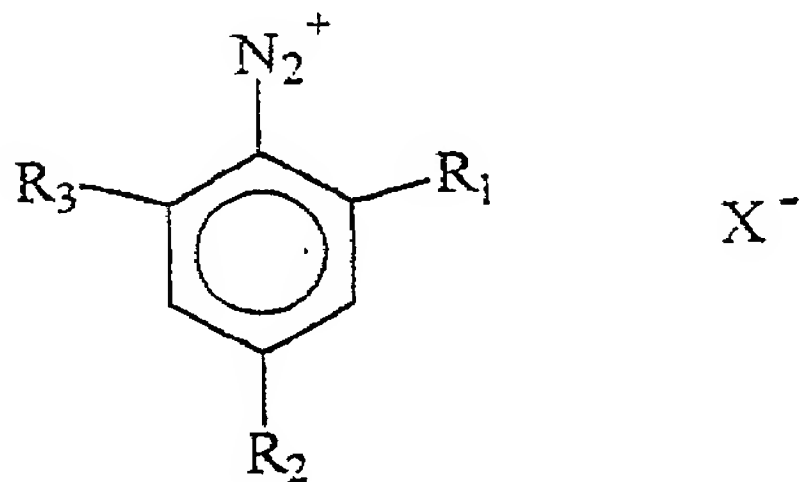
Lischewski, Regina, 06766 Wolfen, DE; Sell, Ursula,  
04509 Neukyhna, DE; Marx, Jörg, Dr., 06844  
Dessau, DE; Gohs, Uwe, Dr., 01097 Dresden, DE;  
Mehnert, Reiner, Prof., 04416 Markkleeberg, DE

㉞ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
gezogene Druckschriften:

DE	1 95 38 129 A1
DE	41 17 962 A1
US	54 36 115
US	54 11 835
US	50 28 792
US	47 88 433

㉟ UV-Dosimeterfolie

㊱ Ein UV-empfindliches Dosimetermaterial enthält mindestens eine Diazoniumverbindung, die eine Absorption im ultravioletten Wellenlängenbereich besitzt, und ein Bindemittel. Die Diazoniumverbindung ist ein Diazoniumsalz mit der Struktur:



DE 197 19 721 C 1

Die Erfindung betrifft Test-, Dosimeter- oder Indikatormaterialien, die im ultravioletten Wellenlängenbereich empfindlich sind, insbesondere UV-empfindliche Teststreifen zur Messung von UV-Strahlungsmengen, und Verfahren zu deren Herstellung und Verwendung.

Die Strahlenhärtung mit Elektronen- oder UV-Strahlen ist ein wirksames Verfahren zur Erzeugung von Oberflächen mit bestimmten gewünschten Eigenschaften wie Härte, Glanz, Kratzfestigkeit oder Chemikalienbeständigkeit. Dieses Verfahren ist insbesondere sauber, emissionsfrei und relativ energiesparend. Im Bereich der Bestrahlung und Härtung bestimmter Materialien (z. B. Druckfarben, photovernetzbar Klebstoffe, Beschichtungen von Möbeln, Türen oder anderen Holzserzeugnissen) werden neben Elektronenstrahlen zunehmend UV-Strahlen verwendet. Bei der Anwendung der Strahlenhärtung besteht ein Interesse daran, die zugeführte Strahlung exakt zu dosieren. Einerseits muß sichergestellt werden, daß die gewünschte Härtung bis in eine genügende Beschichtungstiefe erfolgt. Andererseits kann durch Vermeidung einer übermäßigen Bestrahlung Energie gespart, die Produktivität von Anlagen erhöht und eine Überhärtung der zu behandelnden Oberfläche vermieden werden.

Zur optimalen, reproduzierbaren Dosierung unter verschiedensten Anwendungsbedingungen ist eine Messung der aktuellen Strahlungsleistung einer UV-Quelle und eine regelmäßige Prüfung der Lampenleistung der UV-Quelle durchzuführen, um eine hohe Bestrahlungs- bzw. Härtungsqualität sicherzustellen.

Es ist bekannt, UV-Strahlen mit Sensoren auf optoelektronischer Basis oder mit Testmaterialien zu messen, die zur Realisierung photochemischer Umwandlungen bei UV-Bestrahlung eingerichtet sind.

Optoelektronische Sensoren sind in der Regel kompakte Meßgeräte, die wegen der räumlichen Ausdehnung der optoelektronischen Sensoren nicht zusammen mit der zu beschichtenden Oberfläche (z. B. Rollenware) an der UV-Quelle vorbeizuführen sind, da der Quellen-Oberflächen-Abstand nicht ausreicht.

Ein weiterer Nachteil von optoelektronischen Sensoren (insbesondere auf der Basis von Lichtleiterfasern) besteht in deren Empfindlichkeit gegen das Auftreten von Staub, Farbnestern und anderen Verschmutzungen.

Photochemische Testmaterialien basieren auf photochemischen Umwandlungen infolge von Strahlungsabsorption. So ist aus US 4 788 433 bekannt, mit einem photochemischen Testmaterial die Sonnenbestrahlung von Haut zu messen. Ferner wird in US 5 411 835 ein photochromatisches Material beschrieben, das bei Absorption im Wellenlängenbereich von 290 bis 365 nm eine Änderung zeigt. Die Farbänderungen von photochemischen Testmaterialien, die in US 5 028 792 und US 5 436 115 beschrieben sind, werden durch UV-induzierten Protonentransfer ausgelöst.

Diese bekannten photochemischen Testmaterialien sind zum Einsatz bei der oben angegebenen technischen Anwendung nicht geeignet, da sie dazu eingerichtet sind, eine UV-Bestrahlung über einen längeren Zeitraum zu bestimmen. Die Empfindlichkeit der bekannten Materialien reicht nicht aus, um eine UV-Bestrahlung, die beispielsweise bei Härtungsanlagen im Millisekundenbereich liegt, zu erfassen oder anzuzeigen.

Aus DE-OS-41 17 962 ist eine lichtempfindliche Zusammensetzung bekannt, die entweder ein alkalilösliches Harz oder eine radikalisch-polymerisierbare, ungesättigte Verbindung und eine Diazoniumverbindung umfaßt und gegenüber Licht im Ultraviolettbereich und im sichtbaren Bereich

empfindlich ist.

Es besteht ein Interesse an einer wirksamen UV-Messung, die sowohl die Empfindlichkeit optoelektronischer Sensoren als auch die einfache Handhabbarkeit photochemischer Materialien besitzt. Dieses Interesse ist nicht auf die oben genannte Strahlenhärtung beschränkt, sondern betrifft sämtliche Anwendungen, bei denen mit hoher Genauigkeit bei relativ kurzen Bestrahlungszeiten Strahlungsmengen exakt zu erfassen sind.

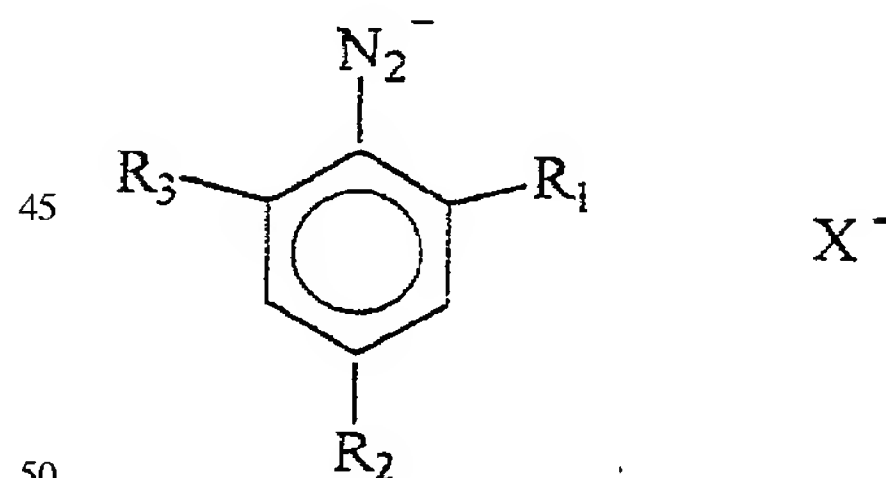
Die Aufgabe der Erfindung ist, ein verbessertes UV-empfindliches Material, das eine hohe Empfindlichkeit und eine einfache Handhabbarkeit aufweist, und Verfahren zu dessen Herstellung und Verwendung anzugeben.

Diese Aufgabe wird durch Dosimetermaterial bzw. ein Verfahren mit den Merkmalen gemäß den Patentansprüchen 1 bzw. 7 gelöst. Eine erfindungsgemäße Verwendung des Dosimetermaterials ist in Patentanspruch 9 angegeben. Vorteilhafte Ausführungsformen der Erfindung ergeben sich aus den Unteransprüchen.

Grundlage der Erfindung ist die Schaffung eines hochempfindlichen Dosimetermaterials mit einer Diazoniumverbindung, die eine Absorption im ultravioletten Wellenlängenbereich besitzt und in einem Bindemittel angeordnet ist. Das Bindemittel mit der inkorporierten Diazoniumverbindung ist vorzugsweise schichtförmig auf einem Trägermaterial angeordnet oder bei genügender Bindemitteldicke als freitragende Dosimeterschicht ausgebildet.

Das Trägermaterial ist vorzugsweise ein flexibles oder biegsames Material, z. B. eine Folie oder ein Material auf der Grundlage von Papier oder auch ein dünnes Metallblech oder eine Glasplatte. Das Trägermaterial kann aber auch starr ausgebildet sein. Das Trägermaterial ist insbesondere beim Einsatz bei Bestrahlungen von Material, das auf einem Transportband an einer UV-Quelle (UV-Strahler, UV-Lampe oder dgl.) vorbeigeführt wird, in Schichtform ausgebildet. Die Schichtdicke ist dann geringfügig kleiner als der Abstand zwischen der UV-Quelle und der Oberfläche des zu bestrahlenden Materials.

Die UV-empfindliche Diazoniumverbindung wird durch ein Diazoniumsalz gebildet, das die allgemeine Formel:



besitzt. Dabei werden  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  und das Gegenion  $X^-$  entsprechend einer Kombination aus den folgenden Möglichkeiten ausgewählt.

$R_1$ : H, Halogen, Alkyl mit  $C_1$ - $C_5$  (vorzugsweise  $C_1$ ,  $C_2$ ), Alkoxy mit  $C_1$ - $C_5$  (vorzugsweise  $C_1$ ,  $C_2$ ), Aryloxy,  
 $R_2$ : H, Halogen, Alkyl mit  $C_1$ - $C_5$  (vorzugsweise  $C_1$ ,  $C_2$ ), Alkoxy mit  $C_1$ - $C_5$  (vorzugsweise  $C_1$ ,  $C_2$ ), Aryloxy,  $NR'R''$  ( $R'$ ,  $R''$  gleiche oder verschiedene Alkylverbindungen oder heterozyklische Armine, z. B. Morpholin, Piperidin oder dgl.), oder  $COOR_4$  ( $R_4$  Alkyl mit  $C_1$ - $C_5$ ), und  
 $R_3$ : H, Alkoxy mit  $C_1$ - $C_5$ , und  
 $X^-$ : Anionen, die in der Diazotypie gebräuchlich sind, z. B.  $BF_4^-$ ,  $ZnCl_4^{2-}$ ,  $PF_6^-$ ,  $BPh_4^-$ , oder perfluorierte aliphatische oder aromatische Anionen, z. B. Perfluoroktanat, Perfluorotetra-phenylboranat.

Dabei können  $R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$  gleich oder verschieden gewählt sein. Vorzugsweise sind jedoch  $R_1$  oder  $R_2$  eine Al-

koxy-Verbindung.

Als Bindemittel wird erfindungsgemäß eine Polymerverbindung verwendet. Bevorzugte Polymerverbindungen sind Zelluloseester (insbesondere Zelluloseacetat und -propionate), Polyvinylbutyrale, Polyvinylacetat oder Polycarbonat oder Zusammensetzungen aus diesen.

Erfindungsgemäß kann das Bindemittel mit der inkorporierten UV-empfindlichen Diazoniumverbindung zusätzlich eine Stabilisatorsäure enthalten. Als Stabilisatorsäure wird vorzugsweise eine organische Carbon-, Dicarbon- oder Sulfonsäure, z. B. Trichloressigsäure, Bernsteinsäure, Zitronensäure, Sulfosalicylsäure oder Toluensulfonsäure, verwendet.

Ein UV-empfindliches Dosimetermaterial wird hergestellt, indem eine Bindemittellösung oder -dispersion zur Bildung der oben angegebenen Polymerverbindungen mit einem geeigneten Lösungsmittel angesetzt und eine oder mehrere der oben angegebenen Diazoniumverbindungen zugesetzt werden. Nach schichtförmigem Auftrag auf einem Trägermaterial erfolgt ein Lösungsmittelentzug (Trocknung). Bei genügender Schichtdicke, die beispielsweise durch einen mehrfachen Auftrag nach Trocknung des vorhergehenden Auftrags erzielt werden kann, ist es möglich, das Bindemittel mit der inkorporierten Diazoniumverbindung vom Trägermaterial zur Bildung eines freitragenden Dosimetermaterials abzulösen. Der Auftrag auf das Trägermaterial erfolgt durch eine übliche Beschichtungstechnik wie Bepinseln, Besprühen, Gießen, Tauchen oder dgl. Beim Ansatz der Beschichtungslösung kann ferner eine Stabilisatorsäure wie oben genannt, zugesetzt werden.

Die UV-empfindliche Diazoniumverbindung wird bei UV-Absorption in Bestandteile geringerer Absorption zerlegt (Zerstörung der Diazoniumverbindung). Der Anteil der inkorporierten Diazonium Verbindung, der durch die UV-Bestrahlung zerstört wird, ist abhängig von der Strahlungsmenge oder UV-Dosis. Der Anteil der zerstörten Diazoniumverbindung wird entsprechend einer der folgenden Vorgehensweisen ermittelt.

Ein erstes Verwendungs- oder Auswertungsverfahren basiert darauf, die Extinktion der nach Bestrahlung im Dosimetermaterial noch vorhandenen Diazoniumverbindung durch ein geeignetes Absorptions- oder Transmissionsmeßgerät direkt zu bestimmen. Diese Bestimmung kann in einem separaten Vorgang unabhängig von einem Meß-Bestrahlungsvorgang durchgeführt werden. Um diese Extinktionsbestimmung zu erleichtern, wird vorzugsweise ein freitragendes Dosimetermaterial oder ein UV-durchlässiges Trägermaterial verwendet. Eine Extinktionsbestimmung aus einer Reflektionsmessung ist jedoch auch möglich.

Die Differenz zwischen der Extinktion der bestrahlten Probe und der Extinktion der unbestrahlten Probe ist ein direktes Maß für die aufgetroffene Strahlungsmenge (Photonenzahl).

Entsprechend einem zweiten Auswertungsverfahren ist es möglich, dem Dosimetermaterial bei der Herstellung eine Kupplungskomponente zuzusetzen, die dazu eingerichtet ist, nach der Bestrahlung bei einem Entwicklungsschritt den nicht zerstörten Anteil der Diazoniumverbindungen in einen Azofarbstoff umzusetzen. Als Kupplungskomponente ist ein in der Diazotypie gebräuchlicher Kuppler einsetzbar. Der Kuppler kann beispielsweise eine CH-acide Verbindung (z. B. Acetoacetanilid oder Cyanessigsäuremorpholid), eine heterozyklische Verbindung (z. B. substituierte Pyrazolone, Triazoliumsalze) oder ein Kuppler mit einem phenolischen oder naphtholischen Grundgerüst (z. B. Resorcin, Beta-Naphthol, substituierte Naphthoesäureanilide) sein.

Die Entwicklung des kupplerhaltigen Dosimetermaterials erfolgt, indem dieses nach der Bestrahlung einer alkalischen

Lösung (z. B. Ammoniumwasser, Natrium- oder Ammoniumcarbonatlösung, alkalische Pufferlösung oder dgl.) oder einer entsprechenden alkalischen Gasatmosphäre (z. B. Ammoniakdampf oder dgl.) ausgesetzt wird. Die nach der Bestrahlung in dem Dosimetermaterial noch vorhandene Diazoniumverbindung und der Kuppler werden in einen Azofarbstoff umgesetzt, dessen Menge nach dem Entwicklungsschritt durch einen Meßschritt spektroskopisch ermittelt wird. Die spektroskopische Messung erfolgt beispielsweise mit einem Spektralphotometer, Densitometer oder Reflexionsmeßgerät. Die ermittelte Farbdichte des Azofarbstoffs (Extinktion) ist ein umgekehrt proportionales Maß für die absorbierte Strahlungsmenge.

Gemäß einer bevorzugten Verwendung des erfindungsgemäßen Dosimetermaterials werden UV-empfindlich beschichtete Trägermaterialstreifen (z. B. aus Folie oder Papier) mit einer möglichst geringen Gesamtschichtdicke zusammen mit dem zu bestrahlenden Material durch eine UV-Bestrahlungsanlage geführt. Die UV-empfindliche Diazoniumverbindung im Dosimetermaterial wird dosisabhängig zerstört. Der Anteil der zerstörten Verbindung wird anschließend gemäß einem der obengenannten Verfahren gemessen.

Die Vorteile der Erfindung bestehen darin, daß das Dosimetermaterial einfach und reproduzierbar herstellbar ist, bei einem zu überwachenden Bestrahlungsvorgang ohne ein zusätzliches Meßgerät eingesetzt werden kann, weitgehend unempfindlich gegen Verunreinigungen ist und eine gegenüber herkömmlichen photochemischen Testmaterialien wesentlich erhöhte Empfindlichkeit aufweist. Weitere Vorteile der Erfindung ergeben sich aus den im folgenden zusammengestellten Beispielen erfindungsgemäßer Dosimetermaterialien.

#### Beispiele

1. Eine Polyethylenterephthalatfolie wird mit folgender Zusammensetzung beschichtet:

1 g Cellulosediacetat

9 g Aceton

0,06 g 2,4-Dimethoxybenzendiazoniumtetrafluoroborat

0,01 g Sulfosalicylsäure.

Man erhält etwa 300 cm<sup>2</sup> beschichtetes Material, welches zu Streifen geschnitten wird. Diese Streifen werden auf einem Transportband an einer UV-Bestrahlungsanlage vorbeigeführt. Der UV-Strahler hat eine Stärke von 120 W/cm. Bei einer Geschwindigkeit von 100 m/min nimmt die Dichte des Diazoniumsalzes um etwa 30% ab. Die Dichtemessung erfolgt an einem Spektralphotometer.

2. 100 g einer 12% Polyvinylbutyrallösung in Alkohol, die

0,7 g 4-Methoxybenzendiazoniumhexafluorophosphat und

0,2 g Zitronensäure

enthält, werden mit einer Schichtdicke von etwa 8 µm auf Celluloseacetatfolie aufgetragen. Die UV-Bestrahlung wird wie unter 1. durchgeführt. Bei einer Bestrahlungszeit von 20 ms nimmt die Dichte um etwa 50% ab.

3. 10 g einer 9%igen Celluloseacetat/-propionatlösung in Methanol/Methylenchlorid wird mit einem Rakel auf polyethylenbeschichtetes Papier aufgetragen. In der Lösung befindet sich außerdem

0,02 g 2-Ethoxybenzendiazoniumtetrafluoroborat und

0,8 g P-Toluensulfonsäure

0,03 g 2-Hydroxy-3-naphthoesäureanilid als Kupp-



lungskomponente.

Nach der Bestrahlung (siehe 1.) wird der Teststreifen in konzentrierter Ammoniumacetatlösung entwickelt. Die entstandene violette Farbe wird mit einem Macbeth-Densitometer vermessen. Bei einer Geschwindigkeit des Transportbandes von 50 m/min erhält man einen Restdiazoniumgehalt von 60%.

4. Eine flexible Polyesterfolie wird mit der folgenden Lösung beschichtet:

1,5 g Polyvinylacetat  
10 g Aceton  
2 g Methyl-Ethylketon  
0,08 g 2-Methoxy-5-Chlorbenzendiazoniumperfluorooctanat  
0,02 g Maleinsäure.

Die Bestrahlung erfolgt wie unter 1. beschrieben. Die Abnahme der Dichte bei einer Bestrahlungszeit von 10 ms liegt bei etwa 25%.

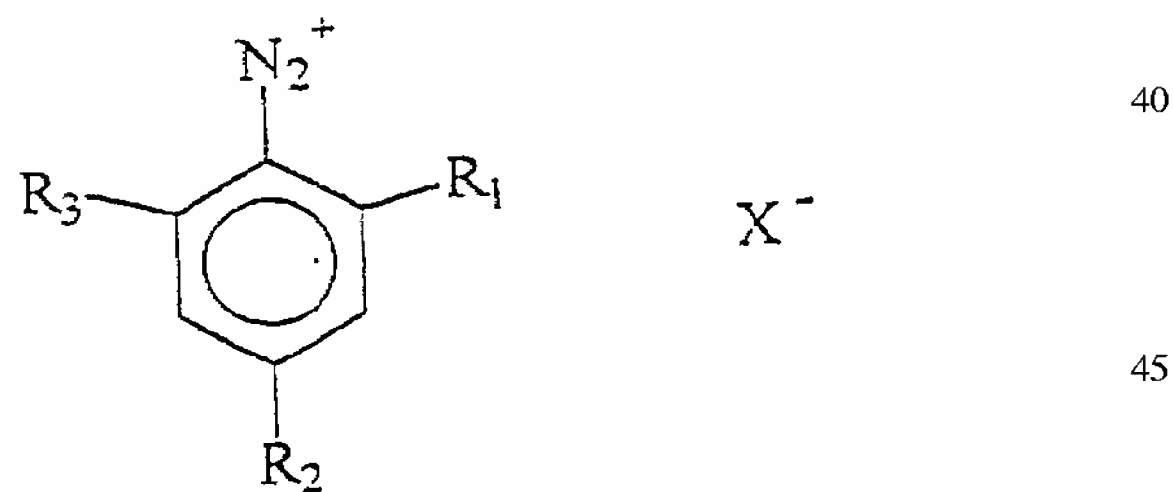
5. 100 g einer 10% Celluloseacetatlösung in Aceton, die

0,8 4-Morpholino-2-methoxybenzendiazoniumhexafluorophosphat und

0,3 g p-Toluensulfonsäure enthält, wird mit einer Schichtdicke von etwa 10 µm auf Polyethylenterephthalat-Folie aufgetragen. Die UV-Bestrahlung wird wie unter 1 durchgeführt. Bei einer Bestrahlungszeit von 10 ms nimmt die Dichte um etwa 50% ab.

#### Patentansprüche

1. UV-empfindliches Dosimetermaterial, das mindestens eine Diazoniumverbindung, die eine Absorption im ultravioletten Wellenlängenbereich besitzt, und ein Bindemittel enthält, wobei die Diazoniumverbindung ein Diazoniumsalz der Struktur



ist, wobei R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> und X<sup>-</sup> aus den folgenden Gruppen ausgewählt sind:

R<sub>1</sub>: H, Halogen, Alkyl mit C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, Alkoxy mit C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, Aryloxy,

R<sub>2</sub>: H, Halogen, Alkyl mit C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, Alkoxy mit C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, Aryloxy, NR'R'', R', R'' gleiche oder verschiedene Alkylverbindungen oder heterozyklische Amine, COOR<sub>4</sub> (R<sub>4</sub> Alkyl mit C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), und

R<sub>3</sub>: H, Alkoxy mit C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, und

X<sup>-</sup>: Anionen, die in der Diazotypie gebräuchlich sind, oder perfluorierte aliphatische oder aromatische Anionen.

2. Dosimetermaterial gemäß Anspruch 1, bei dem das Bindemittel ein Polymer ist.

3. Dosimetermaterial gemäß einem der Ansprüche 1 bis 2, das ein Stabilisatormittel enthält.

4. Dosimetermaterial gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, das eine Farbkupplerkomponente enthält.

5. Dosimetermaterial gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, bei dem das Bindemittel mit der Diazoniumver-

bindung schichtförmig auf einem Trägermaterial angeordnet ist.

6. Dosimetermaterial gemäß Anspruch 5, bei dem das Trägermaterial ein schichtförmiges, flexibles Material ist.

7. Verfahren zur Herstellung eines UV-empfindlichen Dosimetermaterials gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, umfassend die Schritte:

- Ansatz einer Bindemittellösung oder -dispersion,
- Zusatz der UV-absorbierenden Diazoniumverbindung, und
- Lösungsmittelentzug und Trocknung.

8. Verfahren gemäß Anspruch 7, bei dem vor dem Lösungsmittelentzug die Bindemittellösung oder -dispersion mit der inkorporierten Diazoniumverbindung schichtförmig auf ein Trägermaterial aufgetragen wird.

9. Verfahren zur Messung einer UV-Strahlungsmenge mit einem Dosimetermaterial gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, bei dem die absorbierte Strahlungsmenge aus einer Extinktionsmessung am Dosimetermaterial ermittelt wird.

10. Verfahren gemäß Anspruch 9, bei dem bei der Extinktionsmessung die Extinktion der Diazoniumverbindung im Dosimetermaterial gemessen wird.

11. Verfahren gemäß Anspruch 9, bei dem nach UV-Bestrahlung bei einem Entwicklungsschritt im Dosimetermaterial ein Azofarbstoff gebildet wird und bei der Extinktionsmessung die optische Dichte des Azofarbstoffs erfaßt wird.